

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-023349

(43)Date of publication of application : 01.02.1994

51)Int.Cl.

C02F 1/20

B01D 19/00

C02F 1/42

C02F 1/58

C02F 9/00

21)Application number : 03-198247

(71)Applicant : JAPAN ORGANO CO LTD

22)Date of filing : 15.07.1991

(72)Inventor : SHINDO IKUO

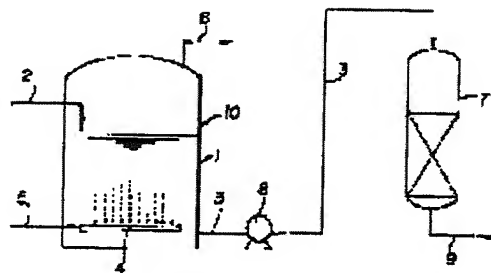
YOKOYAMA FUMIO

## 54) APPARATUS FOR REMOVING DISSOLVED GAS IN RAW WATER

57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title apparatus removing the dissolved gas such as oxygen or nitrogen gas in raw water as much as possible.

CONSTITUTION: An apparatus removing dissolved gas in raw water is constituted of a gas-liquid contact device 10 bringing oxygen gas into contact with raw water containing dissolved gas such as nitrogen, oxygen or carbon dioxide gas to remove the gas other than oxygen gas dissolved in raw water and a deoxygenating ion exchange resin device 7 removing the oxygen gas in the raw water containing a large amount of oxygen gas treated with the gas-liquid contact device 10.



PO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.  
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.  
3. In the drawings, any words are not translated.

## Detailed Description of the Invention]

**Industrial Application]** This invention relates to the dissolved gas stripper in the raw water which removes dissolved gas like oxygen gas and the nitrogen gas which are dissolving into raw water, such as industrial water, pure water, and ultrapure water, as much as possible.

Description of the Prior Art] Although water is used with various gestalten in the industrial world, to reduce the quantity of the dissolved gas which is dissolving underwater for the prevention from corrosion or prevention of foaming accompanying a water temperature rise is desired. For example, if oxygen gas is dissolved in the wash water which is what is called ultrapure water when washing a silicon substrate in the semiconductor manufacture industry about oxygen gas, it is shown clearly that a natural oxidation film unnecessary on the surface generates, and. When oxygen gas and nitrogen gas are dissolving into wash water, the air which exists in very narrow Mizouchi who is formed on the semiconductor wafer, and who is usually called a trench becomes an obstacle, and the wash water concerned cannot enter in a trench, but there is a problem that washing becomes imperfect as a result. Namely, since the air which exists in a trench is absorbed in wash water when the wash water which does not contain dissolved gas substantially used, wash water can enter in the trench, but. When gas has already dissolved to near the saturation mostly into wash water, air in a trench cannot be absorbed but washing will become imperfect. Since an aspect ratio (ratio of the depth/width of a trench) becomes high, that is, this has it in the tendency which becomes increasingly narrow [ the width of a trench ] gradually with the rise of the degree of location of a semiconductor wafer these days, it is much more important.

003]When gas exists in underwater [ which is used for the automatic analyzer of blood by a medical field without oxygen gas and nitrogen gas ], the air bubbles by which it was generated in the column for analysis of the temperature change etc. take up a channel, and there is a problem that a flow is checked within a column. About carbon dioxide, it becomes the load of anion exchange resin, and the fall of a life is caused if it becomes the hindrance of an resistivity rise.

004]Then, removing the dissolved gas in raw water conventionally is performed, and it is removing with aeration method, an alkali-chemicals absorption process, etc. about carbon dioxide. About oxygen gas, s removing by vacuum degassing or a heat deairing method. And the seal of the inside of the raw water

storage tank after performing the above processings in the middle of a process is usually carried out with nitrogen gas, and it is devised so that remelting of the already removed gas may not take place. However, according to this method, it was very difficult for nitrogen gas to dissolve to near the saturation into raw water, and to reduce the amount of dissolved gas in raw water shortly.

0005]

Problem(s) to be Solved by the Invention]As described above, there was a problem that nitrogen gas could be dissolved to near the saturation in the raw water on the relation which carries out the seal of the raw water which performed degassing treatment with nitrogen gas, and in a raw water storage tank conventionally. When the raw water which nitrogen gas dissolved is used as wash water of a semiconductor wafer, it is as having described above that wash water cannot enter in the trench concerned because of the air which exists in a trench, but washing becomes imperfect. When nitrogen gas exists in underwater [ which is used for the automatic analyzer of blood ], as described above, the air bubbles by which it was generated in the column for analysis take up a channel, and there is a problem that a flow is checked within a column.

0006]Then, the result variously examined so that this invention persons may get the wash water of a semiconductor wafer, and the raw water which does not contain substantially dissolved gas suitable as service water used for a blood automatic analyzer, The amount of dissolved gas in raw water blows oxygen as compulsorily [ being proportional to a gaseous partial pressure ] into the raw water containing dissolved gas, such as nitrogen and carbon dioxide, If dissolved oxygen gas is removed by processing the raw water which contained oxygen gas so much with the ion-exchange resin device for deoxidization after removing nitrogen gas, carbon dioxide, etc. other than oxygen gas, it will find out that water with very little dissolved gas can be obtained, and will come to make this invention.

0007]Therefore, an object of this invention is to remove by once replacing dissolved gas other than the oxygen gas dissolved in raw water by oxygen gas, and to provide shortly the dissolved gas stripper in the raw water which removed the dissolved oxygen gas in raw water with the ion-exchange resin device for deoxidization.

0008]

Means for Solving the Problem]By contacting oxygen gas to raw water containing dissolved gas, such as nitrogen, oxygen, and carbon dioxide, if composition of this invention device for attaining said purpose is explained in full detail, It is a dissolved gas stripper in raw water comprising a gas liquid contact device from which gases other than oxygen gas dissolved in raw water are removed, and an ion-exchange resin device for deoxidization from which dissolved oxygen gas in raw water which was processed with the gas liquid contact device concerned, and contained oxygen gas so much is removed. Since nitrogen gas is inertness, it is difficult to remove this with an ion-exchange resin device, but in the case of oxygen gas, this is easily removable with an ion-exchange resin device.

0009]

Example]Hereafter, based on the example of a graphic display of the concrete composition of this invention, it explains in detail. Drawing 1 is a flow chart showing one example of this invention device, and in a figure is a gas liquid contact device for contacting oxygen gas to raw water. The gas liquid contact device 10 of this example is making the structure which attached the oxygen gas blast pipe 4 to the

downward position in the raw water tub 1 which has the inhalant canal 2 and the excurrent canal 3 of raw water. The airpipe in which 5 supplies oxygen gas to the oxygen gas blast pipe 4 concerned, the exhaust pipe which 6 formed in the upper part of the raw water tub 1, The ion-exchange resin device for deoxidization which attached 7 to the tip part of said excurrent canal 3, the conveying pump which inserted into the pipeline of the excurrent canal 3, and 9 are feed pipes which send the treated water by which degassing treatment was carried out with said ion-exchange resin device 7 for deoxidization to each point of use.

010]As oxygen gas which blows off in the raw water tub 1, It is good also as pure oxygen gas with which filled up in the gas bomb, or may be made to use high-concentration-oxygen gas which the oxygen density obtained from the pressure swing type oxygen gas generator etc. which generate oxygen gas by using air as a raw material calls not less than 90%. In said ion-exchange resin device 7 for deoxidization, for example, when raw water contacts the deoxidization resin which consists of a weakly basic anion exchange resin which made copper of the reduction nature with which the inside is filled up hold, The dissolved oxygen gas in raw water is removed by the powerful reducing action, and treated water which dissolved oxygen gas concentration calls 5 ppb or less and which does not contain oxygen gas substantially is obtained.

011]As deoxidization resin used for the ion-exchange resin device 7 for deoxidization, The thing which used as a sulfurous acid form or acid sulfurous acid type the strong base nature anion exchange resin besides the thing which made copper (univalent copper or metallic copper) of reduction nature hold to the above mentioned weakly basic anion exchange resin, or the thing which made the surface of the strong base nature anion exchange resin support palladium is used suitably. The weakly basic anion exchange resin which made copper of reduction nature hold among deoxidization resin of the above-mentioned example, and a sulfurous acid form or the strong base nature anion exchange resin of acid sulfurous acid type removes the dissolved oxygen gas in raw water by the reducing action of copper of reduction nature or sulfurous acid, and acid sulfurous acid.

Dissolved oxygen gas is removable only by contacting raw water to these resin.

However, in the case of the deoxidization resin which made the surface of the strong base nature anion exchange resin support palladium, dissolved oxygen gas is removed by making said palladium react as a catalyst and making with water the dissolved oxygen gas in raw water, and the hydrogen gas in which it is made to dissolve from the exterior.

Therefore, deoxidization resin must be made to contact after adding and dissolving from the exterior the hydrogen gas which should be made to react in this case.

012]Next, if lessons is taken from an operation of this example and it states, raw water will be first applied on a fixed level in the raw water tub 1 through the inhalant canal 2. And oxygen gas is supplied in the raw water tub 1 through the airpipe 5, and oxygen gas blows off from the stoma drilled by the oxygen gas blast pipe 4 in raw water. Nitrogen gas and carbon dioxide other than the oxygen gas which is dissolving into raw water are replaced by the blown oxygen gas, and rise to the upper space in the raw water tub 1. Dissolved gas other than the oxygen gas separated out of raw water is discharged outside through the exhaust pipe 6 formed in the upper part of the raw water tub 1. The drawing top is omitted

0013]

'ranslation done.]

**\* NOTICES \***

IP0 and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**Claim(s)**

Claim 1] By contacting oxygen gas to raw water containing dissolved gas, such as nitrogen, oxygen, and carbon dioxide, A dissolved gas stripper in raw water comprising a gas liquid contact device from which gases other than oxygen gas dissolved in raw water are removed, and an ion-exchange resin device for reoxidization from which dissolved oxygen gas in raw water which was processed with the gas liquid contact device concerned, and contained oxygen gas so much is removed.

---

translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-23349

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/20	A			
B 0 1 D 19/00	F			
C 0 2 F 1/42	A			
1/58	T			
9/00	Z	7446-4D		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-198247

(22)出願日 平成3年(1991)7月15日

(71)出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都文京区本郷5丁目5番16号

(72)発明者 神藤 郁夫

埼玉県戸田市川岸1丁目4番9号 オルガ  
ノ株式会社総合研究所内

(72)発明者 横山 史夫

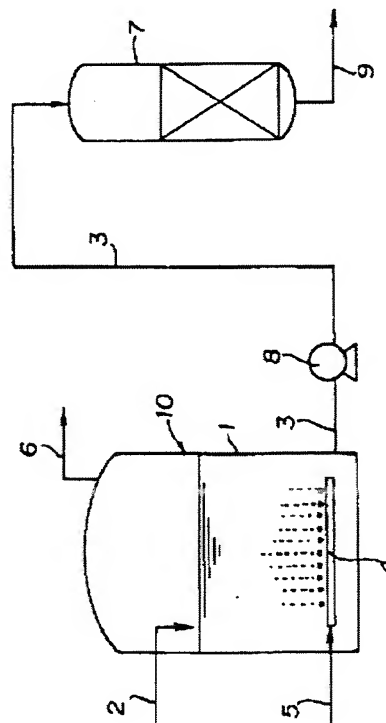
東京都文京区本郷5丁目5番16号 オルガ  
ノ株式会社内

(54)【発明の名称】 原水中の溶存ガス除去装置

(57)【要約】

【目的】 原水中に溶解している酸素ガスや窒素ガスのような溶存ガスを可能な限り取り除く原水中の溶存ガス除去装置を提供する。

【構成】 窒素、酸素、炭酸ガス等の溶存ガスを含む原水に酸素ガスを接触させることにより、原水中に溶存している酸素ガス以外の気体を除去する気液接触装置10と、この気液接触装置10で処理され酸素ガスを多量に含んだ原水中の溶存酸素ガスを除去する脱酸素用イオン交換樹脂装置7とから構成される。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素、酸素、炭酸ガス等の溶存ガスを含む原水に酸素ガスを接触させることにより、原水中に溶存している酸素ガス以外の気体を除去する気液接触装置と、当該気液接触装置で処理され酸素ガスを多量に含んだ原水中の溶存酸素ガスを除去する脱酸素用イオン交換樹脂装置とから構成されることを特徴とする原水中の溶存ガス除去装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は工業用水、純水、超純水等の原水中に溶解している酸素ガスや窒素ガスのような溶存ガスを可能な限り取り除く原水中の溶存ガス除去装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】産業界では種々の形態で水が使用されているが、腐蝕防止や水温上昇に伴う発泡の防止のために、水中に溶解している溶存ガスの量を低減することが望まれている。たとえば、酸素ガスについては半導体製造業界でシリコン基板を洗浄する際にいわゆる超純水である洗浄水中に酸素ガスが溶存していると表面上に不必要な自然酸化膜が生成することが明らかにされていると共に、洗浄水中に酸素ガスや窒素ガスが溶解していると、半導体ウエハー上に形成されている通常トレンチと呼ばれる極めて狭小な溝内に存在する空気が障害となって当該洗浄水がトレンチ内に入ることができず、その結果洗浄が不完全になるという問題点がある。すなわち、溶存ガスを実質的に含まない洗浄水を用いた場合には、トレンチ内に存在する空気が洗浄水中に吸収されるため、トレンチ内に洗浄水が入り込むことができるのであるが、洗浄水中にガスが既にほぼ飽和近くまで溶解している場合には、トレンチ内の空気を吸収することができず洗浄が不完全なものとなるのである。このことは、最近半導体ウエハーの集積度の上昇に伴いアスペクト比（トレンチの深さ／幅の比）が次第に高くなる、つまりトレンチの幅が益々狭小となる傾向にあるので一層重要である。

【0003】また、酸素ガス、窒素ガスについては例えば医療分野で血液の自動分析装置に使用する水中にガスが存在していると、温度変化等によって分析用カラム中に発生した気泡が流路を塞ぎ、カラム内で流れが阻害されるという問題点がある。さらに、炭酸ガスについては陰イオン交換樹脂の負荷になり寿命の低下を招いたり、抵抗率上昇の妨げになる。

【0004】そこで、従来より原水中の溶存ガスを取り除くことが行われており、炭酸ガスについては気曝法やアルカリ剤吸収法等により除去を行っている。また、酸素ガスについては真空脱気法や加熱脱気法により除去を行っている。そして、プロセスの途中で上記のような処理を行った後の原水貯槽内は通常窒素ガスでシールし、

既に除去したガスの再溶解が起こらないように工夫している。しかしこの方法によると、今度は原水中に窒素ガスが飽和状態の近くまで溶解することとなり、原水中の溶存ガス量を低減することはきわめて困難なことであった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記したように、従来は脱ガス処理を行った原水を窒素ガスでシールする関係上、原水貯槽内の原水には窒素ガスが飽和状態の近くまで溶存することになるという問題点があった。窒素ガスの溶解した原水を半導体ウエハーの洗浄水として使用すると、トレンチ内に存在する空気のため洗浄水が当該トレンチ内に入り込めず、洗浄が不完全になることは前記したとおりである。また、血液の自動分析装置に使用する水中に窒素ガスが存在していると、前記したように分析用カラム中に発生した気泡が流路を塞ぎ、カラム内で流れが阻害されるという問題点がある。

【0006】そこで、本発明者らは半導体ウエハーの洗浄水や、血液自動分析装置に使用する用水として相応しい溶存ガスを実質的に含まない原水を得るべく種々検討した結果、原水中の溶存ガス量は気体の分圧に比例することに着目し、窒素や炭酸ガス等の溶存ガスを含む原水中に強制的に酸素ガスを吹き込み、酸素ガス以外の窒素ガスや炭酸ガス等を除去した後、酸素ガスを多量に含んだ原水を、脱酸素用イオン交換樹脂装置で処理することにより溶存酸素ガスを除去するようにすれば、きわめて溶存ガスの少ない水を得ることができることを見出し本発明をなすに至ったものである。

【0007】従って、本発明は原水中に溶存している酸素ガス以外の溶存ガスを一旦酸素ガスと置換することにより除去すると共に、今度は原水中の溶存酸素ガスを脱酸素用イオン交換樹脂装置により取り除くようにした原水中の溶存ガス除去装置を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するための本発明装置の構成を詳述すれば、窒素、酸素、炭酸ガス等の溶存ガスを含む原水に酸素ガスを接触させることにより、原水中に溶存している酸素ガス以外の気体を除去する気液接触装置と、当該気液接触装置で処理され酸素ガスを多量に含んだ原水中の溶存酸素ガスを除去する脱酸素用イオン交換樹脂装置とから構成されることを特徴とする原水中の溶存ガス除去装置である。なお、窒素ガスは不活性であるから、イオン交換樹脂装置によってこれを取り除くのは困難であるが、酸素ガスの場合にはイオン交換樹脂装置によってこれを容易に除去することができる。

## 【0009】

【実施例】以下、本発明の具体的構成を図示の実施例に基づき詳細に説明する。図1は本発明装置の一実施例を



示すフロー図であり、図中10は原水に酸素ガスを接触させるための気液接触装置である。本実施例の気液接触装置10は、原水の流入管2および流出管3を有する原水槽1内の下方位置に酸素ガス吹出管4を付設した構造をなしている。5は当該酸素ガス吹出管4に酸素ガスを供給する送気管、6は原水槽1の上部に設けた排気管、7は前記流出管3の先端部に付設した脱酸素用イオン交換樹脂装置、8は流出管3の管路中に挿着した送水ポンプ、9は前記脱酸素用イオン交換樹脂装置7によって脱ガス処理された処理水を各ユースポイントまで送る供給管である。

【0010】なお、原水槽1内に吹き出す酸素ガスとしては、ガスボンベ内に充填された純酸素ガスとしてもよいし、あるいは空気を原料として酸素ガスを生成する圧力スイング式酸素ガス発生装置等から得られる酸素濃度が90%以上というような高濃度酸素ガスを用いるようにしてもよいものである。前記脱酸素用イオン交換樹脂装置7においては、例えば内部に充填されている還元性の銅を保持させた弱塩基性アニオン交換樹脂からなる脱酸素樹脂に原水が接触することにより、その強力な還元作用によって原水中の溶存酸素ガスが除去され、溶存酸素ガス濃度がたとえば5ppb以下というような実質的に酸素ガスを含まない処理水が得られるものである。

【0011】脱酸素用イオン交換樹脂装置7に用いる脱酸素樹脂としては、前記した弱塩基性アニオン交換樹脂に還元性の銅（1価の銅または金属銅）を保持させたもののほか、強塩基性アニオン交換樹脂を亜硫酸形または酸性亜硫酸形としたもの、あるいは強塩基性アニオン交換樹脂の表面にパラジウムを担持させたものなどが好適に用いられる。上記例の脱酸素樹脂のうち、還元性の銅を保持させた弱塩基性アニオン交換樹脂と、亜硫酸形あるいは酸性亜硫酸形の強塩基性アニオン交換樹脂は、還元性の銅あるいは亜硫酸、酸性亜硫酸の還元作用によって原水中の溶存酸素ガスを除去するものであり、原水をこれらの樹脂に単に接触させるだけで溶存酸素ガスを除去することができる。しかし、強塩基性アニオン交換樹脂の表面にパラジウムを担持させた脱酸素樹脂の場合は、原水中の溶存酸素ガスと外部より溶解させた水素ガスを、前記パラジウムを触媒として反応させて水となすことによって溶存酸素ガスを除去するものであり、したがって、この場合には反応させるべき水素ガスを外部より添加、溶解させた後に脱酸素樹脂と接触させなければならないものである。

【0012】次に、本実施例の作用につき述べれば、まず、流入管2を通じて原水槽1内に一定のレベルで原水が供給される。そして、送気管5を通じて酸素ガスが原水槽1内に供給され、酸素ガス吹出管4に穿設された小孔より原水中に酸素ガスが吹き出す。原水中に溶解している酸素ガス以外の窒素ガスや炭酸ガスは、吹き込まれた酸素ガスと置換されて原水槽1内の上部空間に立ち上ってくる。原水中から分離した酸素ガス以外の溶存ガスは原水槽1の上部に設けられた排気管6を通じて外部に排出される。なお、排気管6には自動開閉弁等が付設されているが、図面上は省略してある。酸素ガス吹出管4からの酸素ガスの曝気により、酸素ガス以外の溶存ガスの除去された原水は原水槽1の下部部に接続された流出管3を通じて次段の脱酸素用イオン交換樹脂装置7に送られ、ここで前記したように酸素ガスが除去される。そして、脱酸素用イオン交換樹脂装置7によって脱ガス処理された処理水は、供給管9を通じて各ユースポイントまで送られる。なお、本発明に使用する気液接触装置としては、上述の実施例に示したものに限定されるものではなく、例えば塔内にラシヒリング等の充填材を充填し、当該塔の上部より原水を流入させるとともに、塔底部より酸素ガスを吹き込むことによって気液接触を行わせるものなど、従来公知の気液接触装置をすべて使用することができる。

#### 【0013】

【発明の効果】本発明装置は以上のような構成・作用からなり、原水中に溶解している窒素ガス、酸素ガスや炭酸ガスなどの溶存ガスを極めて効率よく取り除くことができ、半導体ウエハの洗浄水や、血液自動分析装置で使用する用水として好適な溶存ガスを実質的に含まない原水を比較的安価に提供することができるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明装置の一実施例を示すフロー図である。

#### 【符号の説明】

1：原水槽	2：原水の流入管
3：原水の流出管	4：酸素ガス吹出管
5：送気管	6：排気管
7：脱酸素用イオン交換樹脂装置	8：送水ポンプ
9：供給管	10：気液接触装置

(4)

特開平6-23349

【図1】

